INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

(11) No de publication : (A n'otiliser que pour les commandes de reproduction). 2 316 271

**PARIS** 

A1

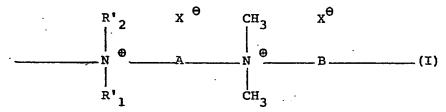
# DE BREVET D'INVENTION

N° 76 20261 21)

- Nouveaux polymères quaternisés, leur procédé de préparation, et leur application. C 08 G 73/00; A 61 K 7/06. Classification internationale (Int. Cl.2). **6**1 Date de dépôt ..... 2 juillet 1976, à 15 h 10 mn. Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 33 32 31 4 juillet 1975, n. 72.901 et demande de brevet additionnel le 13 novembre 1975, n. 73.792 au nom de la demanderesse. **(41)** Date de la mise à la disposition du B.O.P.I. - «Listes» n. 4 du 28-1-1977. public de la demande..... Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France. 77)
  - Bernard Jacquet et Gérard Lang. 72) Invention de:
  - Titulaire : Idem (71)
  - Mandataire: Michel Nony, 29, rue Cambacérès, 75008 Paris. (74)

La présente invention a pour objet de nouveaux polymères possédant des groupements ammonium quaternisés, ainsi que leur procédé de préparation et leur application comme agents cosmétiques.

L'invention a plus précisément pour objet les nouveaux polymères constitués à base de motifs récurrents de formule 1



dans laquelle :

5

10

15

20

25

40

 $\rm X$  représente un anion dérivé d'un acide organique ou minéral ;  $\rm R^1_2$  est un radical aliphatique ayant au maximum 20 atomes de carbone ;

R'<sub>1</sub> est un radical aliphatique, un radical alicyclique ou un radical arylaliphatique contenant au maximum 20 et au minimum 2 atomes de carbone; ou les restes R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> attachés à un même atome d'azote représentent ensemble, avec celui-ci, un cycle pouvant contenir un second hétéroatome autre que l'azote;

A représente un groupement divalent de formule :
- (CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub> - CH - (CH)<sub>2x</sub> - CH - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> -

dans laquelle x, y et t sont des nombres entiers pouvant varier de 0 à 11 et tels que la somme (x + y + t) est supérieure ou égale à 0 et inférieure à 18, et E et K représentent un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique ayant moins de 18 atomes de carbone ;

B représente un groupement divalent de formule

D et G représentant un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique ayant moins de 18 atomes de carbone, et v, z et u sont des nombres entiers pouvant varier de 0 à 11, deux d'entre eux pouvant simultanément être égaux à 0, et tels que la somme (v + z

+ u) soit supérieure ou égale à 1 et inférieure à 18, tels que la somme (v + z + u) soit supérieure à 1, quand la somme (x + y + t) est égale à 0, et n étant un nombre entier égal à 2 ou 3.

Dans ce qui suit, on désignera pour simplifier les polymères dont les motifs récurrents répondent à la formule I par l'expression "polymère de formule I".

Les groupes terminaux des polymères de formule I varient notamment avec les proportions des réactifs de départ. Ils peuvent être du type

10

20

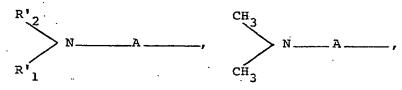
25

30

35

40

5



15 ou X\_\_\_\_B\_\_\_

Dans la formule générale I, X e représente notamment un anion halogénure (bromure, iodure ou chlorure), ou un anion dérivé d'autres acides minéraux tels que l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique, etc..., ou encore un anion dérivé d'un acide organique sulfonique ou carboxylique, notamment un acide alcanoïque ayant de 2 à 12 atomes de carbone (par exemple l'acide acétique), un acide phénylalcanoïque (par exemple l'acide phénylacétique), l'acide benzoïque, l'acide lactique, l'acide citrique, ou l'acide paratoluène-sulfonique ; lorsque R', représente un radical aliphatique, il s'agit notamment d'un radical alkyle ou cycloalkyle-alkyle ayant moins de 20 atomes de carbone et ayant de préférence pas plus de 18 atomes de carbone et notamment pas plus de 16 atomes de carbone ; lorsque R', représente un radical alicyclique il s'agit notamment d'un radical cycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ; lorsque R', représente un radical arylaliphatique, il s'agit notamment d'un radical aralkyle tel qu'un radical phénylalkyle dont le groupement alkyle comporte de préférence de 1 à 3 atomes de carbone ; lorsque le substituant E, K, D ou G est un radical aliphatique, il s'agit notamment d'un radical alkyle ayant de l à 17 atomes de carbone et de préférence de l à 12 atomes de carbone ; v, z, et u représentent de préférence des nombres pouvant varier de 1 à 5 deux d'entre eux pouvant en outre être nuls ; x, y et t sont de préférence des nombres pouvant varier de 0 à 5 ; lorsque B représente un radical xylylidène, il peut s'agir du radical o-, m- ou, de préférence p-xylylidène.

Parmi les polymères de formule I on citera notamment ceux pour lesquels: R'<sub>1</sub> est un radical alkyle ayant 2 à 18 atomes de carbone et notamment 2 à 16 atomes de carbone, un radical benzyle ou un radical cyclohexyle; R'<sub>2</sub> est un radical alkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, et notamment 1 à 8 atomes de carbone, les restes R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> représentent ensemble notamment un radical polyméthylène ayant de préférence 4 ou 5 atomes de carbone; en outre, le cycle formé par R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> peut comporter un second hétéroatome d'oxygène ou de soufre, et en particulier R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> peuvent représenter ensemble le radical divalent

- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - 0 - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - ; A est un radical polyméthylène ayant de 2 à 12 et en particulier de 3 à 10 atomes de carbone, éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone; B est un radical xylylidène, ou B est un radical polyméthylène ayant de 3 à 10 et en particulier de 3 à 6 atomes de carbone, éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone; et X est un atome de chlore, un atome d'iode ou un atome de brome.

Parmi ces derniers polymères de formule I, on citera plus particulièrement ceux pour lesquels R'<sub>1</sub> est un radical éthyle, propyle, butyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle, hexadécyle, cyclohéxyle, ou benzyle; A est un radical polyméthylène ayant 3, 5, 6, 8, 9 ou 10 atomes de carbone éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone; et B est un radical o- ou p-xylylidène, ou B est un radical polyméthylène ayant 3, 4, 5 ou 6 atomes de carbone éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone.

L'invention concerne notamment les polymères de formule I décrits ci-après dans les exemples 1 à 31.

Il convient de remarquer que l'invention s'étend aux polymères de formule I dans lesquels les groupements A, B, R'<sub>I</sub> ou R'<sub>2</sub> ont plusieurs valeurs différentes dans un même polymère de formule I. De tels polymères sont obtenus comme il sera indiqué ci-après dans la description des procédés de préparation des polymères de formule I.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des polymères de formule I, caractérisé par le fait que :

a) ou bien on soumet à une réaction de polycondensation

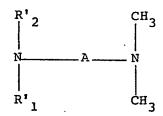
40

35

10

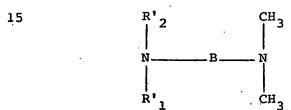
15

une diamine ditertiaire de formule :



et un di-halogénure de formule X——B——X, dans lesquelles
A, B, R'1, R'2 et X ont les significations mentionnées précédemment,

b) ou bien on soumet à une réaction de polycondensation une diamine ditertiaire de formule :



5

10

20

25

30

35

40

et un di-halogénure de formule : X---A---X

On effectue par exemple la réaction de polycondensation selon la méthode a) ou b) ci-dessus, dans un solvant ou dans un mélange de solvants favorisant les réactions de quaternisation, tels que l'eau, la diméthyl-formamide, l'acétonitrile, les alcools inférieurs, notamment les alcools inférieurs, comme le méthanol, etc...

La température de réaction peut varier entre 10 et 150°C, et de préférence entre 20 et 100°C.

Le temps de réaction dépend de la nature du solvant, des réactifs de départ et du degré de polymérisation désiré.

On fait généralement réagir les réactifs de départ en quantités équimoléculaires, mais il est possible d'utiliser soit la diamine soit le di-halogénure en léger excès, cet excès étant inférieur à 20 % en moles.

Il est possible de régler la longueur moyenne des chaînes en ajoutant au début ou en cours de réaction une faible quantité (1 à 15 % en moles par rapport à l'un des réactifs) d'un réactif monofonctionnel tel qu'une amine tertiaire ou un mono-halogénure. Dans ce cas, une partie au moins des groupes terminaux du polymère

I obtenu est constituée soit par le groupement amine tertiaire utilisé, soit par le groupement hydrocarboné du mono-halogénure. Les polymères de formule I ayant de tels groupement terminaux font également partie de l'objet de l'invention.

On peut également utiliser à la place du réactif de départ soit un mélange de diamines di-tertiaires, soit un mélange de di-halogénures, soit encore un mélange de diamines di-tertiaires et un mélange de di-halogénures, à condition que le rapport des quantités molaires totales de diamines et de di-halogénures soit voisin de 1;

Les diamines di-tertiaires utilisées comme produits de départ dans le procédé décrit ci-dessus, sont connues ou peuvent être préparées par application des méthodes connues.

Par exemple, les diamines de formule :

15

10

٠5

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^{\mathsf{T}}_{2} \\
\mathbb{R}^{\mathsf{T}}_{1}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\mathbb{C}^{\mathsf{H}}_{3} \\
\mathbb{C}^{\mathsf{H}}_{3}
\end{array}$$

20 avec n = 3 peuvent être obtenues par cyanoéthylation d'amines secondaires

25

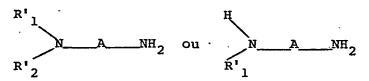
30

selon Whitmore et coll. JACS <u>66</u> p. 725 (1944), réduction de l'amine propionitrile et méthylation par la méthode de Eschweiler - Clarke à l'aide du mélange formaldéhyde - acide formique. (cf. Chem. Ber. <u>38</u> p. 880 (1905) et JACS <u>55</u> p. 4571 (1933).

Les autres diamines utilisées dans la présente demande peuvent être préparées par méthylation selon la méthode décrite ci-dessus de diamines.

35

40



elles-mêmes obtenues par une méthode dérivant de celle décrite par H.E. Franck et coll., JACS 67 p. 882 (1945) ou bien par

analogie avec la méthode décrite dans le brevet US n° 3 234 139.

Bien que l'invention ne soit pas limitée à des polymères de formule I dont le degré de polymérisation ne pourrait varier que dans un domaine particulier de degrés de polymérisation, les polymères de formule I ont un poids moléculaire généralement compris entre 5.000 et 50.000

Les polymères de formule I sont généralement solubles dans au moins un des trois solvants constitués par l'eau, l'éthanol ou un mélange eau-éthanol.

Par évaporation de leur solution, il est possible d'obtenir des films, qui présentent généralement une bonne affinité avec les fibres kératiniques.

10 -

15

20

25

30

35

40

Ils présentent des propriétés cosmétiques intéressantes lorsqu'ils sont introduits dans des compositions cosmétiques appliquées sur les cheveux ou sur la peau et l'invention a également pour objet l'utilisation comme agents cosmétiques des polymères de formule I.

La présente invention a aussi pour objet des compositions cosmétiques caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un polymère de formule I. Ces compositions cosmétiques comprennent généralement au moins un adjuvant habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques.

Les compositions cosmétiques de l'invention comprennent des polymères de formule I, soit à titre d'ingrédient actif principal, soit à titre d'additif.

Ces compositions cosmétiques peuvent être présentées sous forme de solutions aqueuses, alcooliques ou hydroalcooliques (l'alcool étant notamment un alcanol inférieur tel que l'éthanol ou l'isopropanol), ou sous forme de crèmes, de gels, d'émulsions, ou encore sous forme d'aérosols contenant également un propulseur.

Les adjuvants généralement présents dans les compositions cosmétiques de l'invention sont par exemple les parfums, les colorants, les agents conservateurs, les agents séquestrants, les agents épaississants, etc...

Il convient de remarquer que les compositions cosmétiques selon l'invention sont aussi bien des compositions prêtes à l'emploi que des concentrés devant être dilués avant l'utilisation. Les compositions cosmétiques de l'invention ne sont donc pas limitées à un domaine particulier de concentration du polymère de formule I.

10

15

20

25

30

35

40

.: .

Généralement, dans les compositions cosmétiques de l'invention, la concentration en polymères de formule I est comprise entre 0,01 et 10 % en poids, et de préférence entre 0,5 et 5%.

Les polymères de formule I présentent notamment des propriétés cosmétiques intéressantes lorsqu'ils sont appliqués sur les cheveux.

C'est ainsi que, lorsqu'ils sont appliqués sur la chevelure, soit seuls, soit avec d'autres substances actives à l'occasion d'un traitement tel que shampooing, teinture, mises en plis, etc... ils améliorent sensiblement les qualités des cheveux.

Par exemple ils favorisent le traitement et facilitent le démêlage des cheveux mouillés. Même à forte concentration, ils ne confèrent pas au cheveux mouillés un toucher gluant.

Contrairement aux agents cationiques usuels, ils n'alourdissent pas les cheveux secs, et facilitent donc les coiffures gonflantes. Ils confèrent aux cheveux secs des qualités de nervosité et un aspect brillant.

Ils contribuent efficacement à éliminer les défauts des cheveux sensibilisés par des traitements tels que décolorations, permanentes, ou teintures. On sait en effet que les cheveux sensibilisés sont souvent secs, ternes et rugueux, et difficiles à démêler et à coiffer.

Ils présentent en particulier un grand intérêt lorsqu'ils sont utilisés comme agents de prétraitement, notamment avant un shampooing anionique, et /ou non ionique, ou avant une coloration d'oxydation elle-même suivie d'un shampooing anionique et/ou non ionique. Les cheveux sont alors particulièrement faciles à démêler et ont un toucher très doux.

Ils sont également utilisables comme agents de prétraitement dans d'autres opérations de traitement des cheveux, par exemple les traitements de permanente.

Les polymères de formule I sont utilisables dans les compositions cosmétiques pour cheveux selon l'invention, soit à titre d'additif, soit à titre d'ingrédient actif principal, dans des lotions de mise en plis, des lotions traitantes, des crèmes ou des gels coiffants, soit encore à titre d'additif dans des compositions de shampooings, de mise en plis, de permanentes, de teintures, de lotions restructurantes, de lotions

traitantes anti-séborrhéiques, ou de laques pour cheveux.

Ces compositions cosmétiques pour cheveux, peuvent

être notamment :

a) des compositions traitantes comportant, à titre d'ingrédient actif, au moins un polymère de formule I en solution aqueuse ou hydroalcoolique. Elles peuvent être présentées dans des flacons pulvérisateurs, notamment des bombes aérosol.

Le pH de ces lotions est voisin de la neutralité et peut varier par exemple de 6 à 8. On peut, si nécessaire, porter le pH à la valeur désirée, en ajoutant soit un acide comme l'acide citrique, soit une base, notamment une alcanolamine comme la mono-éthanolamine ou triéthanolamine.

Pour traiter les cheveux à l'aide d'une telle lotion, on applique ladite lotion sur les cheveux mouillés, laisse agir pendant 3 à 15 minutes, puis rince les cheveux.

On peut ensuite procéder, si désiré, à une mise en plis classique ;

b) des shampooings comprenant au moins un polymère de formule I et un détergent. De préférence, le détergent est un détergent cationique ou non ionique.

Les détergents cationiques sont notamment des ammoniumquaternaires à longue chaîne, des esters d'acides gras et d'amino-alcools ou des amines polyéthers.

Les détergents non ioniques sont notamment les esters de polyols et de sucres, les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène sur les corps gras, sur les alcoyls-phénols à longue chaîne, sur les mercaptans à longue chaîne ou sur les amides à longue chaîne et les polyéthers d'alcool gras polyhydroxylés et les alcools gras polyglycérolés.

Ces compositions sous forme de shampooings peuvent également contenir divers adjuvants tels que par exemple des parfums, des colorants, des conservateurs, des agents épaississants, des agents stabilisateurs de mousse, des agents adoucissants, ou encore une ou plusieurs résines cosmétiques ; dans le cas où le colorant est un colorant d'oxydation, la composition peut être présentée en deux parties à mélanger au moment de l'emploi, la deuxième partie étant de l'eau oxygénée.

c) des lotions de mises en plis, notamment pour cheveux sensibilisés, comprenant au moins un polymère de formule I

15

10

5

20

25

.30

35

en solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique.

Elles peuvent contenir en outre une ou plusieurs autres résines cosmétiques notamment des homopolymères ou copolymères vinyliques comme par exemple la polyvinylpyrrolidone, des copolymères de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, les copolymères d'acide crotonique et d'acétate de vinyle, etc...

Le pH de ces lotions de mises en plis varie généralement entre 4,5 et 7,5. On peut modifier le pH si désiré, par exemple par addition d'une alcanolamine comme la mono-éthanolamine ou la triéthanolamine;

d) des compositions de teinture pour cheveux comprennant au moins un polymère de formule I un agent colorant et un support.

Le support est de préférence choisi de façon à constituer une crème ou un gel.

Dans le cas d'une coloration d'oxydation, la composition de teinture peut être conditionnée en deux parties, la deuxième partie étant de l'eau oxygénée. Les deux parties sont mélangées au moment de l'emploi.

e) des laques pour cheveux comprenant une solution alcoolique ou hydroalcoolique d'une résine cosmétique usuelle pour laques, et au moins un polymère de formule I cette solution étant placée dans une bombe aérosol et mélangée à un propulseur.

On peut par exemple obtenir une laque aérosol selon l'invention en ajoutant la résine cosmétique usuelle et le polymère de formule I au mélange d'un alcool aliphatique anhydre tel que l'éthanol ou l'isopropanol et d'un propulseur ou d'un mélange de propulseurs liquéfiés tels que les hydrocarbures halogénés, du type trichlorofluorométhane ou dichlorodifluorométhane.

Bien entendu, il est possible d'ajouter à ces laques pour cheveux selon l'invention des adjuvants tels que des colorants, des agents plastifiants ou tout autre adjuvant usuel ;

f) des lotions traitantes et notamment des lotions traitantes restructurantes comprenant au moins un agent ayant des propriétés de restructuration du cheveux et au moins un polymère de formule I.

Les agents de restructuration utilisables dans de telles lotions sont par exemple les dérivés méthylolés décrits

20 .

5

10

15

30

25

35

dans les brevets français de la demanderesse n° 1 519 979, 1 519 980, 1 519 981, 1 519 982 et 1 527 085.

g) des compositions de prétraitement présentées notamment sous forme de solutions aqueuses ou hydroalcooliques, éventuellement en flacon aérosol, ou sous forme de crèmes ou de gels, ces compositions de prétraitement étant destinées à être appliquées sur les cheveux avant un shampooing, notamment avant un shampooing anionique et/ou non ionique, avant une coloration d'oxydation suivie d'un shampooing anionique et/ou non ionique ou encore avant un traitement de permanente.

Dans ces compositions de prétraitement, le polymère de formule I constitue l'ingrédient actif proprement dit, et sa concentration varie généralement de 0,1 à 10 %, en particulier de 0,2 à 5 % en poids. Le pH de ces compositions varie généralement entre 3 et 9 environ.

Les compositions de prétraitement peuvent contenir divers adjuvants (par exemple des résines), habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques pour cheveux, des modificateurs de pH (par exemple des aminoalcools tels que la monoéthanolamine), etc..., comme cela est indiqué pour les compositions du paragraphe a) ci-dessus.

Les polymères de l'invention présentent également des propriétés cosmétiques intéressantes lorsqu'ils sont appliqués sur la peau.

En particulier, ils confèrent à la peau une douceur appréciable au toucher.

Ces propriétés les rendent utilisables dans des compositions cosmétiques pour la peau.

En outre, ces compositions pour la peau comprennent généralement au moins un adjuvant habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques pour la peau.

Ces compositions cosmétiques pour la peau, qui font également partie de l'invention, sont présentées par exemple sous forme de crèmes, de gels, d'émulsions ou de solutions aqueuses, alcooliques ou hydroalcooliques.

Les adjuvants généralement présents dans ces compositions cosmétiques sont par exemple des parfums, des colorants, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents émulsionnants, des agents épaississants, etc...

Ces compositions pour la peau constituent notamment

40

35 -

5

10

15

. 20

25

des crèmes ou lotions traitantes pour les mains ou le visage, des crèmes anti-solaires, des crèmes teintées, des laits démaquillants d'huiles ou de liquides moussants pour bains, ou encore dans des préparations désodorisantes.

Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

· 5

10

15

20

25

30

35

40

Par exemple, pour obtenir une crème, on peut émulsionner une phase aqueuse contenant en solution le polymère et éventuellement d'autres ingrédients ou adjuvants et une phase huileuse.

La phase huileuse peut être constituée par divers produits tels que l'huile de paraffine, l'huile de vaseline, l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile d'olive, des esters d'acides gras comme le monostérate de glycéryle, les palmitates d'éthyle ou d'isopropyle, les myristates d'alkyle tels que les myristates de propyle, de butyle ou de cétyle. On peut en outre ajouter des alcools gras comme l'alcool cétylique ou des cires telles que par exemple la cire d'abeille.

Les polymères de l'inventior peuvent être présents dans des compositions cosmétiques pour la peau soit à titre d'additif, soit à titre d'ingrédient actif principal dans des crèmes ou lotions traitantes pour les mains ou le visage, soit encore à titre d'additif dans des compositions de crèmes antisolaires, de crèmes teintées, de laits démaquillants, de liquides moussants pour bains, etc....

La présente invention a en particulier pour objet des compositions cosmétiques telles que définies ci-dessus, comprenant au moins l'un quelconque des polymères de formule I décrits ci-après dans les exemples 1 à 20.

L'invention a en outre pour objet un procédé de traitement cosmétique caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux ou sur la peau au moins un polymère de formule I à l'aide d'une composition cosmétique à base de polymère I telle que définie ci-dessus.

Lespolymères de formule I possèdent d'autres propriétés intéressantes, notamment des propriétés germicides, en particulier bactéricides et fongicides. Ils ont également des propriétés tensio-actives.

Leurs propriétés germicides, tensio-actives ou filmogènes les rendent utilisables notamment comme agents de conser-

vation, par exemple dans les produits cosmétiques.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

#### EXEMPLE 1

5

10

15

20

On ajoute 202 g (1 mole) de dibromo-1,3 propane à une solution de 326,6 g (1 mole) de N-dodécyl N, N', N'-triméthyl diamino-1,6 hexane dans 2 litres de méthanol. On chauffe 60 heures à reflux et concentre à sec sous pression réduite. Le résidu est lavé à l'éther, essoré et séché sous pression réduite en présence de  $P_2O_5$ . Le polymère obtenu contient 29,1 % de Br-. Il est soluble dans l'eau et dans l'éthanol.

#### EXEMPLE 2

On ajoute 215 g (1 mole) de dibromo-1,4 butane à une solution de 214,4 g (I mole) au N, N-dibutyl N, N' - diméthyl diamino-1,3 propane dans 1,5 litre de méthanol. On chauffe à reflux pendant 100 heures et concentre à sec sous pression réduite. Le résidu est lavé à l'éther, essoré et séché sous pression réduite en présence de  $P_2O_5$ . Le polymère obtenu contient 30,9 % de Br- ; il est soluble dans l'éthanol.

La préparation d'autres polymères quaternisés de formule I, ainsi que l'indication de leurs caractéristiques de solubilité, sont résumées dans le tableau suivant. Dans tous ces exemples, la méthode de préparation est la méthode a) définie ci-dessus.

25

30

| •  | _            |                                 |                               | TAB                              | LEAU I  |     | 2316271                  |
|----|--------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---|-----|--------------------------|
|    | :Ex          | R' <sub>1</sub>                 | : R' <sub>2</sub>             | A                                | В   | X   | : Soluble dens :         |
| 5  | :3           | с <sub>8</sub> н <sub>17</sub>  | : CH <sub>3</sub>             | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>                       | Br  | :<br>: [au éthanol :     |
|    | : 4          | C8 <sup>H</sup> 17              | CH <sub>3</sub>               | (сн <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | CH2 CH2   | Br  | :<br>:Eau éthanol :<br>: |
|    | :<br>:5<br>: | <sup>C</sup> 8 <sup>H</sup> 17  | : CH <sub>3</sub>             | (CH <sub>2</sub> )3              | OH<br>CH <sup>5</sup> CH—CH <sub>2</sub>              | C1  | Eau éthanol :            |
| 10 | 6            | С <sub>8</sub> Н <sub>17</sub>  | : CH <sub>3</sub>             | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>  | (CH <sub>2</sub> )4                                   | Br  | Eau éthanol :            |
|    | :<br>:7<br>: | C8 <sup>H</sup> 17              | CH <sub>3</sub>               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -0-(CH <sub>2</sub> ) | Br  | Eau éthanol :            |
|    | 8            | с <sub>12</sub> н <sub>25</sub> | CH <sub>3</sub>               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | (CH <sub>2</sub> )6                                   | Br  | :<br>Eau éthanol :       |
| 15 | 9            | С <sub>1Ž</sub> Н <sub>25</sub> | сн <sub>3</sub>               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>                       | Br  | Eau éthanol :            |
|    | 10           | с <sub>12</sub> н <sub>25</sub> | CH <sub>3</sub>               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> | CH <sub>2</sub> —CH-CH <sub>2</sub><br>OH             | Br  | Eau éthanol :            |
|    | :11:         | с <sub>3</sub> н <sub>7</sub>   | с <sub>3</sub> н <sub>7</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>                       | Br  | :<br>Eau éthanol :       |
| 20 | :12          | с <sub>3</sub> <sup>н</sup> 7   | <sup>С</sup> 3 <sup>Н</sup> 7 | (CH <sub>2</sub> )3              | CH2-CH2   | Br  | :<br>Eau éthanol :       |
| •  | 13           | с <sub>3</sub> н <sub>7</sub>   | с <sub>3</sub> н <sub>7</sub> | (CH <sub>2</sub> )3              | CH <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub><br>OH              | Br  | Eau éthanol              |
| 25 | 14           | с <sub>4</sub> н <sub>9</sub>   | с <sup>4</sup> н <sup>9</sup> | (CH <sub>2</sub> )3              | (CH <sub>2</sub> )6                                   | Br  | :<br>Eau éthanol :       |
|    | :15          | с <sub>4</sub> н <sub>9</sub>   | с <sub>4</sub> н <sub>9</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | сн <del>2 сн-сн</del> 2<br>он                         | C1  | Eau éthenol :            |
|    | _ :          | _                               |                               | (сн <sub>2</sub> )6              | . ح   | : : | :<br>Eau éthanol :       |
| 70 | : :          | C8 <sup>H</sup> 17              |                               |                                  |   | : : | Eau éthanol :            |
| 30 | : :          | <sup>C</sup> 2 <sup>H</sup> 5   |                               |                                  | OH Z  | : : | Eau éthanol :            |
|    | : :          | Cyclo-<br>hexyle                | : ;                           | :                                | : <b>-</b>  | : : | Eau éthanol :            |
|    | 20           | Benzyle                         | CH <sup>3</sup>               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | (CH <sup>2</sup> )6                                   | Br  | Eau éthanol :            |

|     | EXEMPLE<br>N° | R' <sub>1</sub>                       | R'2                                   | A                               | В                                     | х  | Soluble dans            |
|-----|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|----|-------------------------|
|     | 21            | С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>         | С <sub>2</sub> <sup>Н</sup> 5         | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>       | Br | eau, éthanol            |
| 5 . | 22            | с <sub>2</sub> <sup>н</sup> 5         | с <sub>2</sub> н <sub>5</sub>         | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>       | Br | eau, éthanol            |
| •   | 23            | С <sub>4</sub> <sup>Н</sup> 9         | СНЗ                                   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>       | Br | eau, éthanol            |
| 10  | 24            | с <sub>3</sub> н <sub>7</sub>         | СН3                                   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>       | Br | eau, éthanol            |
|     | 25            | с <sub>16</sub> н <sub>33</sub>       | CH <sub>3</sub>                       | (CH <sub>2</sub> )3             | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>       | Br | eau, éthanol            |
|     | 26            | с <sub>16</sub> н <sub>33</sub>       | CH <sub>3</sub>                       | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>       | Br | eau, éthanol            |
| 15  | 27            | . C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>     | Сн <sup>3</sup>                       | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>       | Br | eau-éthanol,<br>éthanol |
|     | 28            | с <sub>18<sup>н</sup>37</sub>         | снз                                   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>       | Br | eau-éthanol,<br>éthanol |
| 20  | 29            | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -0    | CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>        | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>       | Br | eau,<br>eau-éthanol     |
|     | 30            | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -0    | O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>     | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>       | Br | eau,<br>eau-éthanol     |
|     | 31            | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -0    | O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>     | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | сн <sub>2</sub> -снон-сн <sub>2</sub> | cl | eau,<br>eau-éthanol     |
| 25  | <u> </u>      | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | <u></u>                         |                                       |    |                         |

35

AΩ

## EXEMPLES DE COMPOSITIONS

| EXEMPLE | Α |
|---------|---|
|         |   |

|    | EXEMPLE A  |             |
|----|--|-------------|
|    | SHAMPOOING COLORANT                                      |             |
|    | - Nonylphénol polyoxyéthyléné                            |             |
|    | ( à 4 moles d'oxyde d'éthylène)                          | 25 g        |
| 5  | - Nonylphénol polyoxyéthyléné                            |             |
|    | ( à 9 moles d'oxyde d'éthylène)                          | 23          |
|    | - Composé de l'exemple 8                                 | 4           |
|    | - Alcool éthylique à 96 %                                | 7           |
|    | - Propylène glycol                                       | 14          |
| 10 | - Amoniaque à 22° Bé                                     | 10 ml       |
|    | COLORANTS :  |             |
|    | - Sulfate de m. diaminoanisol                            | 0,030 g     |
|    | - Résorcine  | 0,400       |
|    | - m. aminophénol base                                    | 0,150       |
| 15 | - p. aminophénol base                                    | 0,087       |
|    | - Nitro p. phénylène diamine                             | 1,000       |
|    | - Trilon B (acide éthylène diamine tétraacétique         | 3,000       |
|    | - Bisulfite de sodium d = 1,32                           | 1,200       |
|    | - Eau q.s.p  | 100,000     |
| 20 | On mélange dans un bol 50 g de cette formule a           | avec la     |
|    | même quantité d'eau oxygénée à 20 volumes et on applique | e sur       |
|    | cheveux le gel obtenu avec un pinceau.                   | •           |
|    | On laisse poser 30 minutes et on rince.                  |             |
| •  | Le cheveu se démêle facilement, le toucher es            | t soyeux.   |
| 25 | On fait la mise en plis et l'on sèche.                   |             |
|    | Le cheveu est brillant, nerveux, il a du corp            | s (du volu- |
|    | me), le toucher est soyeux et le démêlage facile.        |             |
|    | Sur un fond brun on obtient une nuance châtai            |             |
|    | On obtient le même résultat en remplaçant le             | composé     |
| 30 | de l'exemple 8 par 3 g du composé de l'exemple 2.        |             |
| •  |  |             |
|    | EXEMPLE B  |             |
|    | SHAMPOOING COLORANT                                      |             |
|    | <ul> <li>Nonylphénol polyoxyéthyléné à</li> </ul>        | 25 g        |
| 35 | 4 moles d'oxyde d'éthylène                               | 23 g<br>23  |
|    | - Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'oxyde d'éthylène       |             |
|    | - Composé de l'exemple 3                                 | 5<br>7      |
|    | - Alcool éthylique à 96 %                                | 14          |
|    | - Propylène glycol                                       |             |
| 40 | - Amoniaque à 22° Bé                                     | 10 ml       |
|    |  |             |

|          | COLORANTS :   |   |
|----------|---|---|
|          | - Sulfate de m.diaminoanisol  | 0,030 g                                       |
|          | - Résorcine   | 0,400   |
|          | - m. aminophénol base   | 0,150   |
| 5        | - p. aminophénol base   | 0,087   |
|          | - Nitro p. phénylène diamine  | 1,000   |
|          | - Trilon B  | 3,000   |
|          | - Bisulfite de sodium d = 1,32  | 1,200   |
|          | - Eau q.s.p   | 100,000                                       |
| 10       |   |   |
|          | On mélange dans un bol 50 g de cette formule a  | avec la                                       |
| •        | même quantité d'eau oxygénée à 20 volumes et on applique  | sur   |
|          | cheveux le gel obtenu avec un pinceau.  |   |
|          | On laisse poser 30 minutes et on rince.   |   |
| 15       | Le cheveu se démêle facilement, le toucher est  | soyeux.                                       |
|          | On fait la mise en plis et l'on sèche.  |   |
|          | Le cheveu est brillant, nerveux, il a du corps  | (đu   |
|          | volume), le toucher est soyeux et le démêlage facile.   |   |
|          | Sur un fond brun on obtient une nuance châtair  | n.  |
| 20       | On obtient le même résultat en remplaçant le d  | composé                                       |
|          | de l'exemple 3 par 4 g du composé de l'exemple 1.   |   |
|          |   |   |
|          | EXEMPLE C   |   |
| 25       | SUPPORT DE TEINTURE CREME (Coloration d'oxydation)  | •   |
| 25       | - Alcool céthyl stéarylique   | 22 g  |
|          | - Diéthanolamide oléïque  | 5   |
|          | OSTAR ATSTART AND   |   |
|          | - Cétyl stéaryl sulfate de sodium   | 4   |
|          | - Composé de l'exemple 12   | 6   |
| 30       |   |   |
| 30       | - Composé de l'exemple 12   | 6   |
| 30       | - Composé de l'exemple 12 Amoniaque à 22° Bé  | 6<br>· 12 ml                                  |
| 30       | - Composé de l'exemple 12  - Amoniaque à 22° Bé   | 6 · 12 ml 0,048 g                             |
| 30       | - Composé de l'exemple 12  - Amoniaque à 22° Bé  COLORANTS:  - Sulfate de m. diamino anisol  - Résorcine  | 6 12 ml 0,048 g 0,420                         |
|          | - Composé de l'exemple 12  - Amoniaque à 22° Bé  COLORANTS:  - Sulfate de m. diamino anisol  - Résorcine  - m. aminophénol base   | 6 12 ml 0,048 g 0,420 0,150                   |
| 30<br>35 | - Composé de l'exemple 12  - Amoniaque à 22° Bé  COLORANTS:  - Sulfate de m. diamino anisol  - Résorcine  - m. aminophénol base  - Nitro p. phénylène diamine                         | 6 12 ml 0,048 g 0,420 0,150 0,085             |
|          | - Composé de l'exemple 12  - Amoniaque à 22° Bé  COLORANTS:  - Sulfate de m. diamino anisol  - Résorcine  - m. aminophénol base  - Nitro p. phénylène diamine  - p. toluylène diamine | 6 12 ml 0,048 g 0,420 0,150 0,085 0,004       |
|          | - Composé de l'exemple 12.  - Amoniaque à 22° Bé.  COLORANTS: - Sulfate de m. diamino anisol Résorcine m. aminophénol base Nitro p. phénylène diamine p. toluylène diamine Trilon B.  | 6 12 ml 0,048 g 0,420 0,150 0,085 0,004 1,000 |
|          | - Composé de l'exemple 12  - Amoniaque à 22° Bé  COLORANTS:  - Sulfate de m. diamino anisol  - Résorcine  - m. aminophénol base  - Nitro p. phénylène diamine  - p. toluylène diamine | 6 12 ml 0,048 g 0,420 0,150 0,085 0,004       |

à 20 volumes, on obtient une crème lisse, consistante, agréable à l'application et qui adhère bien aux cheveux. Après 30 minutes de pose, on rince et on sèche. Sur cheveux à 100 % blancs on obtient un blond. Le démêlage des cheveux mouillés et secs est facile. 5. Aspect brillant des cheveux, toucher agréable et soyeux. On obtient le même résultat en remplaçant le G.1 775 composé de l'exemple 12 par l'un des produits suivants : - 6 g du composé de l'exemple 4, ou - 6 g du composé de l'exemple 5. 10 EXEMPLE D LOTION TRAITANTE (Application avec rinçage) On applique sur cheveux mouillés et propres 30 ml de la solution suivante : 15 5 g - Composé de l'exemple 9..... - Monoéthanolamine q.s.... pH 7,5 g 100 ml - Eau q.s.p...... On laisse poser 5 minutes et l'on rince. 20 Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement. On fait la mise en plis et l'on sèche. Les cheveux secs se démêlent facilement, ils sont brillants, nerveux, et ont du corps. 25 On obtient le même résultat en remplaçant le composé de l'exemple 9 par l'un des produits suivants : - 4 g du composé de l'exemple 6, ou - 6 g du composé de l'exemple 15. 30 EXEMPLE E LOTIONS DE MISE EN PLIS POUR CHEVEUX SENSIBILISES On prépare une solution alcoolique avec : - Polyvinyl pyrrolidone..... 1,5 g - Composé de l'exemple 7..... 2,5 35 100 ml - Alcool éthylique q.s..... On applique sur les cheveux. On fait la mise en plis. On sèche. Les cheveux sont durcis et plastifiés.

Ils sont brillants et ont du volume ; le toucher est soyeux et le démêlage facile. On obtient le même résultat en remplaçant le composé de l'exemple 7 par 2 g du composé de l'exemple 14. 5 EXEMPLE F LOTION STRUCTURANTE (Application avec ringage) On mélange avant utilisation : 2 g de diméthylol éthylène thiourée avec 25 ml 10 d'une solution contenant : - Composé de l'exemple 10..... 5 g - Acide chlorhydrique q.s..... pH 2,5 - Eau q.s.p...... 100 ml On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés. 15 On laisse poser 10 minutes et l'on rince. Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher doux (soyeux). On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque. 20 Les cheveux secs se démêlent facilement, ils sont brillants, nerveux et ont du corps (du volume). On obtient le même résultat en remplaçant le composé de l'exemple 10 par l'un des produits suivants : - 4 g du composé de l'exemple 11 25 - 4,5 g du composé de l'exemple 13. EXEMPLE G LOTION STRUCTURANTE (Application sans rinçage) On mélange avant utilisation : 30 . 0,3 g de diméthylol éthyléne thiourée avec 25 ml d'une solution contenant : - composé de l'exemple 16..... 0,5 g - Acide phosphorique q.s..... pH 2,8 - Eau q.s.p..... 100 ml 35 On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés avant de procéder à la mise en plis. Les cheveux se démêlent facilement, le toucher est soyeux. On fait la mise en plis et l'on sèche. 40

1,200

100,000

Les cheveux sont brillants, nerveux, ils ont du corps (du volume), le toucher est soyeux, le démêlage facile.

On obtient le même résultat en remplaçant le composé de l'exemple 16 par 0,6 g du composé de l'exemple 17.

5

#### EXEMPLE H

### SHAMPOOING COLORANT

- Nonylphénol polyoxyéthyléné

|    | ( à 4 moles d'oxyde d'éthylène) | 25    | g  |
|----|---------------------------------|-------|----|
| 10 | - Nonylphénol polyoxyéthyléné   |       |    |
|    | ( à 9 moles d'oxyde d'éthylène) | 23    |    |
|    | - Composé de l'exemple 22       | 4     |    |
|    | - Alcool éthylique à 96 %       | 7     |    |
|    | Propylène glycol                | 14    |    |
| 15 | - Amoniaque à 22° Bé            | 10    | m1 |
|    | · ·                             |       |    |
| •  | COLORANTS:                      |       | ٠  |
|    | - Sulfate de m. diaminoanisol   | 0,030 | g  |
|    | - Résorcine                     | 0,400 |    |
| 20 | - m. aminophénol base           | 0,150 |    |
|    | - p. aminophénol base           | 0,087 | •  |
|    | - Nitro p. phénylène diamine    | 1,000 |    |
|    | - Trilon B                      | 3,000 |    |

On mélange dans un bol 50 g de cette formule avec la même quantité d'eau oxygénée à 20 volumes et on applique sur cheveux le gel obtenu avec un pinceau.

- Bisulfite de sodium d = 1,32.....

- Eau q.s.p.....

30 On laisse poser 30 minutes et on rince.

Le cheveu se démêle facilement, le toucher est soyeux. On fait la mise en plis et l'on sèche.

Le cheveu est brillant, nerveux, il a du corps (du volume), le toucher est soyeux et le démêlage facile.

Sur un fond brun on obtient une nuance châtain.

On obtient le même résultat en remplaçant le composé de l'exemple 22 par 3 g du composé des exemples 23, 24, 30 ou 31.

35

|          | EXEMPLE I   |                |
|----------|---|----------------|
|          | SUPPORT DE TEINTURE CREME (coloration d'oxydation)      |                |
|          | - Alcool cétyl stéarylique                              | 22 g           |
|          | - Diéthanolamide oléïque                                | 5              |
| . 5      | - Cétyl stéaryl sulfate de sodium                       | 4              |
|          | - Composé de l'exemple 29                               | 6              |
|          | - Amoniaque à 22° Bé                                    | 12 ml          |
|          | COLODANMS   |                |
| 10       | <pre>COLORANTS : - Sulfate de m. diamino anisol</pre>   | 0,048 g        |
| 10       | - Résorcine   | . 0,420        |
| • •      |   | •              |
|          | - m. aminophénol base                                   | 0,150          |
|          | - Nitro p. phénylène diamine                            | 0,085          |
| , -      | - p. toluylène diamine                                  | 0,004          |
| 15       | - Trilon B  | 1,000<br>1,200 |
| •        | - Bisulfite de sodium d = 1,32 Eau q.s.p                | 1,200          |
|          | - Eau d'e-b   |                |
|          | On mélange 30 g de cette formule avec 45 g d'           | eau            |
| 20       | oxygénée à 20 volumes, on obtient une crème lisse, cons | istante,       |
|          | agréable à l'application et qui adhère bien aux cheveux | :•             |
| <b>!</b> | Après 30 minutes de pose, on rince et on sech           | ie.            |
|          | Sur cheveux à 100 % blancs on obtient un blon           | d.             |
|          | Le démêlage des cheveux mouillés et secs est facile.    |                |
| 25       | Aspect brillant des cheveux, toucher agréable et soyeux | t <b>-</b>     |
|          | On obtient le même résultat en remplaçant le            |                |
|          | composé de l'exemple 29 par l'un des produits suivants  | :              |
|          | - 6 g du composé de l'exemple 21 ou 22.                 |                |
| 30       | EXEMPLE J   |                |
|          | LOTIONS DE MISE EN PLIS POUR CHEVEUX SENSIBILISES       |                |
|          | On prépare une solution alcoolique avec :               |                |
|          | - Polyvinylpyrrolidone                                  | 1,5 g          |
|          | - Composé de l'exemple 24                               | 2,5            |
| 35       | - Alcool éthylique q.s                                  | 100 ml         |
|          | On applique sur les cheveux. On fait la mise            | en plis.       |
|          | On sèche.   |                |
|          | Les cheveux sont durcis et plastifiés.                  |                |
|          | Ils sont brillants et ont du volume ; le tou            | cher est       |
| 40       | soyeux et le démêlage facile.                           |                |
|          |   |                |

On obtient le même résultat en remplaçant le composé de l'exemple 24 par 2 g du composé de l'exemple 21.

#### EXEMPLE K

5 LOTION STRUCTURANTE (Application avec rinçage)

On mélange avant utilisation:

2 g de diméthylol éthylène thiourée avec 25 ml d'une solution contenant :

- Composé de l'exemple 27..... 5 g

10 - Acide chlorhydrique q.s..... pH 2,5

- Eau q.s.p..... 100 ml

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés.

On laisse poser 10 minutes et l'on rince.

Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher

15 doux (soyeux).

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

Les cheveux secs se démêlent facilement, ils sont brillants, nerveux et ont du corps (du volume).

On obtient le même résultat en remplaçant le composé

20 de l'exemple 27 par l'un des produits suivants :

- 4 g du composé de l'exemple 22
- 4,5 g du composé de l'exemple 28

#### EXEMPLE L

25 LOTION STRUCTURANTE (Application sans rincage).

On mélange avant utilisation :

0,3 g de diméthylol éthyléne thiourée avec 25 ml d'une solution contenant :

- Composé de l'exemple 25...... 0,5 g

30 - Acide phosphorique q.s..... pH 2,8

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés avant de procéder à la mise en plis.

Les cheveux se démêlent facilement, le toucher est

35 soyeux.

40

On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux sont brillants, nerveux, ils ont du corps (du volume), le toucher est soyeux, le démêlage facile.

On obtient le même résultat en remplaçant le composé de l'exemple 25 par 0,6 g du composé de l'exemple 26.

#### EXEMPLE M

#### COMPOSITION DE PRE-SHAMPOOING

On applique sur cheveux sales et secs 10 g de la solution suivante :

Après deux minutes de temps de pause, on effectue un shampooing anionique classique en deux temps.

10

15

25

30

#### EXEMPLE N

#### COMPOSITION DE PRE-SHAMPOOING

On applique sur cheveux secs et sales  $10\ \mathrm{g}$  de cette composition.

Après 2 minutes de temps de pause, on effectue un shampooing anionique classique.

Les cheveux sont faciles à démêler et ont un toucher doux, aussi bien à l'état mouillé qu'après séchage.

On obtient des résultats analogues en remplaçant le composé de l'exemple 22 par les composés des exemples 25 à 31.

Des compositions analogues de pré-shampooing ont été préparées sous forme de bombes aérosols avec les mêmes composés.

On peut procéder, à titre d'exemple, de la façon suivante:

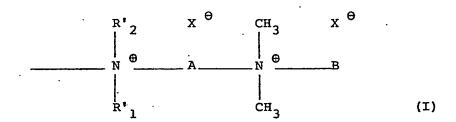
On prépare la solution suivante :

On introduit 25 g de cette solution dans un flacon pour aérosol, puis on introduit de l'azote jusqu'à obtention d'une pression de 5  $kg/cm^2$ .

A l'aide de la bombe aérosol ainsi obtenue, on imprègne 35 les cheveux secs à laver, laisse pauser pendant quelques minutes, puis effectue un shampooing anionique classique.

#### REVENDICATIONS

1. Les polymères constitués à base de motifs récurrents de formule I



dans laquelle :

5

10

20

30

40

 ${\rm X}^{\Theta}$  représente un anion dérivé d'un acide organique ou minéral ;  ${\rm R'}_2$  est un radical aliphatique ayant au maximum 20 atomes de carbone ;

R' est un radical aliphatique, un radical alicyclique ou un radical arylaliphatique contenant au minimum 2

et au maximum 20 atomes de carbone ; ou les restes R'1 et R'2 attachés à un même atome d'azote représentent ensemble, avec celui-ci, un cycle pouvant contenir un second hétéroatome autre que l'azote ;

A représente un groupement divalent de formule :

$$-(CH_2)_y - CH_2 - (CH_2)_x - CH_2 - (CH_2)_t -$$

dans laquelle x, y.et t sont des nombres entiers pouvant varier de 0 à 11 et tels que la somme (x + y + t) est supérieure ou égale à 0 et inférieure à 18, et E et K représentent un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique ayant moins de 18 atomes de carbone;

B représente un groupement divalent de formule

$$- CH_{2}$$

$$- CH_{2} - (o,m,p),$$

$$- CH_{2} - CHOH - CH_{2} - (CH_{2})_{n} - O - (CH_{2})_{n} - O$$

$$- (CH_{2})_{v} - CH - (CH_{2})_{z} - CH - (CH_{2})_{u} - CH$$

D et G représentent un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique ayant moins de 18 atomes de carbone, et v, z et u

sont des nombres entiers pouvant varier de 0 à 11, deux d'entre eux pouvant simultanément être égaux à 0, et tels que la somme (v + z + u) soit supérieure ou égale à 1 et inférieure à 18, et tels que la somme (v + z + u) soit supérieure à 1 quand la somme (x + y + t) est égale à 0, et n étant un nombre entier égal à 2 ou 3.

- 2. Polymères selon la revendication 1, caractérisés par le fait que X erprésente un ancien halogénure, R'1 représente un radical alkyle ou cycloalkyl-alkyle ayant moins de 20 atomes de carbone, un radical cyclo-alkyle à 5 ou 6 chaînons, ou un radical aralkyle, tel qu'un radical phényl-alkyle, dont le groupe alkyle comporte de 1 à 3 atomes de carbone; les substituants E, K, D ou G représentent un atome d'hydrogène ou radical alkyle ayant 1 à 17 atomes de carbone; v, z, et u représentent des nombres pouvant varier de 1 à 5, deux d'entre eux pouvant être nuls; x, y et t représentent des nombres pouvant varier de 0 à 5; et R'2 est un radical alkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone; ou R'1 et R'2 représentent ensemble un radical polyméthylène pouvant comporter un hétéroatome d'oxygène ou de soufre.
- 3. Polymères selon la revendication 1, caractérisés par le fait que R'<sub>1</sub> est un radical alkyle ayant 2 à 18 atomes de carbone, R'<sub>2</sub> est un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> représentent ensemble le radical

  25 (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-0-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, A est un radical polyméthylène ayant 2 à 12 atomes de carbone, éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, B est un radical xylylidène, ou B est un radical polyméthylène ayant 3 à 10 atomes de carbone, éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, et X est un atome de chlore ou de brome.
  - 4. Polymères selon la revendication l caractérisés par le fait qu'ils sont choisis dans le groupe constitué par les composés de formule I tels que :

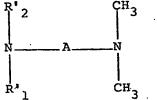
|                                   |                                |                                   | · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·                |          |      |
|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--|----------|------|
| : R' <sub>1</sub> :               | R12                            | : A                               | : B  | <i>:</i> | Х    |
| с <sub>12</sub> н <sub>25</sub> : | CH <sub>3</sub>                | :(CH <sub>2</sub> )6              | :(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                     | :        | Br   |
| C4H9                              | $c^{ij}H^{\partial}$           | :(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | :(CH <sub>2</sub> )4                                 | :        | Br   |
| c8H <sub>17</sub> :               | СH <sub>3</sub>                | :(CH <sub>2</sub> )3              | :(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>                     | :        | Br   |
| C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> :  | CH <sub>3</sub>                | :(CH <sub>2</sub> )3              | : p-xylylidény                                       | /le      | Br   |
| C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> :  | CH <sub>3</sub>                | :(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | :-СH-СHОH-СH <sub>2</sub> -                          | <u>.</u> | Cl   |
| C8H17:                            | сн <sub>3</sub>                | :(cH <sub>2</sub> )6              | : (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>                    | : -      | Br   |
| C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> :  | CH <sub>3</sub>                | :(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> | :(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -0-(CH <sub>2</sub> | )2       | Br   |
| C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> : | CH <sub>3</sub>                | :(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | .(CH <sub>2</sub> )6                                 | :        | Br . |
| C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> : | CH <sub>3</sub>                | :(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> | :(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>                     | :        | Br   |
| C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> : | CH <sub>3</sub>                | :(CH <sub>2</sub> )10             | :-СH2-СНОН-СН2-                                      | -: ·     | Br   |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> :   | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | :(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | : (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>                    | :        | Br   |
| с <sub>3</sub> н <sub>7</sub> :   | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | :(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | :p-xylylidényl                                       | Le       | Br   |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> :   | C3 <sup>H</sup> 7              | :(CH <sub>2</sub> )3              | :-сн <sub>2</sub> снон-сн <sub>2</sub> -             | ·:       | Br   |
| с <sub>4</sub> н <sub>9</sub> :   | C4H9                           | :(CH <sub>2</sub> )3              | : (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>                    | :        | Br   |
| С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub> :   | C4H9                           | :(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | : CH <sub>2</sub> -СНОН-СН <sub>2</sub>              | ·:       | Cl   |
| C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> :  | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> | ·:(CH <sub>2</sub> )6             | : (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                    | :        | Br   |
| 1                                 | •                              |                                   | : (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>                    | :        | Br   |
|                                   |                                | :(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  |  | 2        | Cl   |
| Cyclo-:<br>hexyle                 | CH <sub>3</sub>                | : (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | : (CH <sub>2</sub> ) 4                               | :        | Br   |
|                                   | снз                            | : (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | : (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>                    | :        | Br   |

|    | R'1  | R'2                               | . A                             | В                                     | х               |
|----|--|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| ·  | С <sub>2</sub> н <sub>5</sub>                                      | с <sub>2</sub> н <sub>5</sub>     | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>       | Br <sub>.</sub> |
| 5  | с <sub>2</sub> н <sub>5</sub>                                      | · <sup>C</sup> 2 <sup>H</sup> 5   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>       | Br '            |
|    | С <sub>4</sub> <sup>Н</sup> 9                                      | CH <sub>3</sub>                   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>       | Br              |
| 10 | <sup>С</sup> 3 <sup>Н</sup> 7                                      | CH3 ~                             | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>       | Br              |
|    | С <sub>16</sub> Н <sub>33</sub>                                    | СH <sup>3</sup>                   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>       | Br              |
| •  | с <sub>16</sub> н <sub>33</sub>                                    | CH <sup>3</sup>                   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>       | Br              |
| 15 | С <sub>18</sub> Н <sub>37</sub>                                    | CH3                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>       | Br              |
|    | C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>                                    | СH <sub>3</sub> .                 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>       | Br              |
| 20 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -0-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> |                                   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) 6                  | Br              |
| 20 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(                                 | O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>       | Br              |
|    | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -0-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> |                                   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | сн <sub>2</sub> -снон-сн <sub>2</sub> | C1              |

5. Procédé de préparation des polymères tels que définis dans la revendication 1, caractérisé par le fait que :

a) ou bien ou soumet à une réaction de polycondensation une diamine ditertiaire de formule :

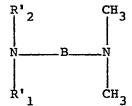
30



35

et un di-halogénure de formule X B X, dans lesquelles A, B, R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub> et X ont les significations mentionnées précédemment, et

b) ou bien on soumet à une réaction de polycondensation une diamine ditertiaire de formule :



10

15

20

25

30

35

-.-- .

et un di-halogénure de formule : X\_\_\_A\_\_x.

- 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que la réaction de polycondensation est effectuée à température comprise entre 10 et 150°C.
- 7. Procédé selon la revendication 5 ou la revendication 6, caractérisé par le fait que l'on fait réagir les réactifs de départ en quantités équimoléculaires, ou avec un excès de l'un des réactifs, cet excès étant inférieur à 20 % en moles.
- 8. Compositions cosmétiques, caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un polymère quaternisé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4.
- 9. Compositions cosmétiques selon la revendication 8, caractérisées par le fait qu'elles comprennent ledit polymère quaternisé à titre d'ingrédient actif principal.
- 10. Compositions cosmétiques selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisées par le fait qu'elles comprennent en outre au moins un adjuvant habituellement utilisé en cosmétologie.
- 11. Compositions cosmétiques selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisées par le fait qu'elles sont présentées sous forme de solutions aqueuses, alcooliques ou hydroalcooliques, de crèmes, de gels, d'émulsions, ou sous forme d'aérosols contenant également un propulseur.
- 12. Compositions cosmétiques selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisées par le fait que la concentration en polymère quaternisé est comprise entre 0,01 et 10 % en poids.
  - 13. Compositions cosmétiques selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisées par le fait qu'elles constituent des compositions cosmétiques pour cheveux comprenant au moins un polymère de formule I et au moins un adjuvant habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques pour cheveux.
- 14. Compositions cosmétiques pour cheveux selon la 40 revendication 13, caractérisées par le fait qu'elles comprennent

ledit polymère de formule I à titre d'ingrédient actif principal.

15. Compositions cosmétiques selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, caractérisées par le fait 5 qu'elles sont présentées sous forme de lotions de mises en plis, de lotions traitantes, de crèmes ou de gels coiffants.

16. Compositions cosmétiques pour cheveux selon la revendication 14, caractérisées par le fait qu'elles constituent des compositions de pré-traitement à appliquer avant 10 un shampooing notamment avant un shampooing anionique et/ou non ionique ou avant une coloration d'oxydation suivié d'un shampooing raionique et/ou non ionique.

17. Compositions cosmétiques selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisées par le fait 15 qu'elles constituent des compositions cosmétiques pour la peau comprenant au moins un polymère de formule I et au moins un adjuvant habituellement utilisé dans des compositions cosmétiques pour la peau.

18. Compositions cosmétiques selon la revendication 17, caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un polymère de formule I à titre d'ingrédient actif principal.

19. Compositions cosmétiques pour la peau selon la reveddication 17 ou 18, caractérisées par le fait qu'elles sont présentées sous forme de crèmes ou de lotions traitantes.

20. Procédé de traitement cosmétique, principalement caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux ou sur la peau au moins un polymère quaternisé de formule I à l'aide d'une composition cosmétique telle que définie dans l'une quelconque des revendications 8 à 19.

21. Procédé de traitement cosmétique selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux, avant un shampooing anionique et/ou mon tonique ou avant une coloration d'oxydation suivie d'un shampooing anionique et/ou non ionique, au moins un polymère quaternisé 35 de formule I à l'aide d'une composition cosmétique telle que définie dans la revendication 16.

25